

## 明 細 書

## プロピレンオキシドの製造方法

## 5 技術分野

本発明はプロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

## 背景技術

- クメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該クメンを繰り返し使用するプロセスはチェコスロバキア特許CS 1 4 0 7 4 3号公報、特開2 0 0 1 - 2 7 0 8 8 0号公報に記されているが、工業的に実施するには生産効率の点から不十分である。

## 15 発明の開示

- 本発明の目的はクメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該クメンを繰り返し使用することができ、しかも酸化反応を効率的に行うことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるプロピレンオキシドの製造方法を提供する点に存するものである。

すなわち、本発明は、下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程へリサイクルされるクメンを含む液中のメチルベンジルアルコールの濃度が1重量%以下であることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法に係るものである。

- 25 酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程、

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程、および

転換工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールをクメンに転換し、該クメンを酸化工程へリサイクルする工程

発明を実施するための最良の形態

- 5      酸化工程はクメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の実験温度は50～200℃
- 10    場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

- 15    エポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程である。エポキシ化工程は目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、エポキシ化触媒としてチタン含有珪素酸化物からなる固体触媒の存在下に実施することが好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。
- 20    本発明において、エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキサイドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

- 25    エポキシ化反応はプロピレンとクメンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパ

一オキサイドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。

- エポキシ化反応温度は一般に 0 ~ 200℃であるが、25 ~ 200℃の温度が好ましい。圧力は反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は 100 ~ 10000 kPa であることが有利である。

- エポキシ化反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

- 転換工程は、エポキシ化反応で得たクミルアルコールをクメンに転換し、該クメンを原料として酸化工程へリサイクルする工程である。クミルアルコールからクメンへ転換する方法としては、まずクミルアルコールを脱水工程において  $\alpha$ -メチルスチレンとし、次いで水添工程において  $\alpha$ -メチルスチレンをクメンへ転換する方法や、水素化分解工程において直接クミルアルコールをクメンへ転換する方法を挙げることができる。触媒の寿命や収率の観点から言えば、脱水工程と水添工程の組み合わせにて実施した方が好ましい。

- 転換工程が脱水工程と水添工程からなる場合について以下に説明する。エポキシ化工程において得られたプロピレンオキサイドは、脱水工程の前にクミルアルコールと分離しておくことが高いプロピレンオキサイドの収率を得る観点から好ましい。分離する方法としては蒸留を用いることができる。

- 脱水工程において使用される脱水触媒としては、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、反応液との分離、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

脱水反応は通常、クミルアルコールを脱水触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、水素も触媒へフィードしてもよい。反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用

されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。脱水反応温度は一般に50～450℃であるが、150～300℃の温度が好ましい。一般に圧力は10～10000 kPaであることが有利である。脱水反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。

水添工程は、脱水反応で得た $\alpha$ -メチルスチレンを水添触媒に供し、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンに変換し、クメンを酸化工程へリサイクルする工程である。

- 10 水添触媒としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、
- 15 パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを用いることもできる。

- 水添反応は、通常、 $\alpha$ -メチルスチレンと水素を触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、脱水反応において発生した水の一部または全部を油水分離等によって分離してもよいし、分離せずに $\alpha$ -メチルスチレンと共に水添触媒に供しても良い。反応に必要な水素量は $\alpha$ -メチルスチレンと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応は速やかに進むことから、通常、水素/ $\alpha$ -メチルスチレンモル比として1から10が使用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後リサイクルして使用することもできる。反応は溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用される $\alpha$ -メチルスチレン溶液中に存在する物質からなるものであ
- 20
- 25

ってよい。たとえば  $\alpha$ -メチルスチレンが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。水添反応温度は一般に  $0 \sim 500^{\circ}\text{C}$  であるが、 $30 \sim 400^{\circ}\text{C}$  の温度が好ましい。一般に圧力は  $100 \sim 10000 \text{ kPa}$  であることが有利である。

脱水反応および水添反応の反応の形態は固定床の形の触媒を使用して連続法によって有利に実施できる。脱水反応と水添反応は別々の反応器を用いてもよいし、単一の反応器を用いてもよい。連続法の反応器としては、断熱反応器、等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。単一断熱反応器の場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方、 $\alpha$ -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。全体的には発熱量の方が吸熱量より大きいために、反応器入口温度よりも出口温度のほうが高くなる。反応温度および圧力は脱水反応後の  $\alpha$ -メチルスチレン溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は 150 から 300℃ が好ましく、反応圧力は 100 から 2000 kPa が好ましい。温度が低すぎたり、圧力が高すぎたりすると、脱水反応出口において水が凝縮し、水添触媒の性能を低下させてしまう。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり、圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。

水素は固定床反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからでもフィードすることができるが、脱水触媒の活性からみて固定床反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることができる。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝縮しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。また反応器出口において未反応の水素は、

気液分離操作の後にリサイクルして再使用できる。また気液分離操作の際に、脱水反応において発生した水分を反応液より分離することも可能である。得られた反応液（主にクメン）はその一部を反応器入口にリサイクルして使用することも可能である。

- 5 脱水触媒の量はクミルアルコールが十分に転化する量であればよく、クミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。水添触媒の量は $\alpha$ -メチルスチレンが十分に転化する量であればよく、 $\alpha$ -メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。コストの観点から考えると、脱水触媒と水添触媒は多段のリアクターとすることなく、単一の固定床反応器に充填されていることが
- 10 好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、イナータな充填物で仕切りをつけてもかまわない。

転換工程が水素化分解工程からなる場合について以下に説明する。

- 水素化分解工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程へリサイクルする工程である。
- 15 すなわち、水素化分解により酸化工程で用いたクメンと同一のものが再生される。水素化分解反応は、通常、クミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。触媒としては水素化能を有するいずれの触媒を用いることができる。触媒の例としてはコバルト、ニッケル、パラジウム等の9および10
- 20 族金属系触媒、銅、亜鉛等の11及び12族金属系触媒をあげることができるが、副生成物を抑制する観点からいえば銅系触媒を用いることが好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。反応は溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなる
- 25 ものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。反応に必要な水素量はクミルアルコールと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の

水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応は速やかに進むことから、通常、水素／クミルアルコールモル比として1から10が使用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後リサイクルして使用することもできる。水素化分解反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。水素化分解反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。本発明の方法は、回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

本発明においては、酸化工程へリサイクルされるクメンを含む液中のメチルベンジルアルコール濃度が1重量%以下であることが必要であり、好ましくは0.3重量%以下である。ここでクメンを含む液とはクメン液、また溶媒を含む場合はクメンを含む溶液を意味する。

メチルベンジルアルコールは、主に酸化工程、エポキシ化工程においてクメンハイドロパーオキサイドが熱分解した際に生じたアセトフェノンが、転換工程において水素化されて生成する化合物である。メチルベンジルアルコールは系内蓄積成分であり、リサイクルを続ければ濃度が経時的に増加し、各工程の反応有効容積が減少されると共に、酸化反応阻害物質となりうる。阻害をうけた酸化反応工程において所望のクメンハイドロパーオキサイドを得るためには反応時間を長くするか反応温度を高くする必要があるが、いずれの場合もエポキシ化反応を阻害する副生成物を生じたり、水添工程において水素を消費するアルコール、ケトン化合物を生じてしまう。反応容積の有効利用、酸化反応及びエポキシ化反応阻害抑制や効率的な水添反応を考慮すると、酸化工程へリサイクルされるクメンを含む液中のメチルベンジルアルコールの濃度を本発明の範囲内に抑えなければならない。

メチルベンジルアルコールの濃度を本発明の範囲内に抑える方法としては、蒸留、抽出等によりメチルベンジルアルコールの全て又は一部を反応系外へ除去する方法、反応により別の化合物へ変換する方法、吸着剤等により濃度を減

少させる方法等をあげることができる。メチルベンジルアルコールを反応系外へ除去する工程（以下、「メチルベンジルアルコール除去工程」と記すことがある。）は、酸化工程、エポキシ化工程、脱水工程及び水添工程の少なくとも各工程内又は各工程を結ぶ少なくとも一ヶ所において設けることができ、通常、  
5 蒸留により実施できる。別の方法としては、水添工程において反応条件を調整し、水添工程へフィードされるアセトフェノンとメチルベンジルアルコールの大部分をエチルベンゼンにまで水素化することにより効果的にメチルベンジルアルコール濃度を低減させることができる。また、水添触媒をアセトフェノンを水素化しないものに選定し、メチルベンジルアルコールの生成自体を抑制する  
10 方法も使用することができる。アセトフェノンを水素化しにくい触媒としては、コバルト、ニッケル、パラジウム等の9および10族金属系触媒を挙げる  
ことができる。

#### 実施例

##### 15 実施例 1

水添工程よりリサイクルされるクメンをクメン20に対して1の割合（容量）で1重量%の炭酸ナトリウム水溶液と混合し、大気圧、温度105℃の条件下、空気を供給して1時間反応させた。リサイクルクメン中のメチルベンジルアルコールの濃度は0.02重量%であった。クメンハイドロパーオキシド生成  
20 速度は6.5重量%/hrであった。

##### 実施例 2

リサイクルクメン中のメチルベンジルアルコールの濃度が0.2重量%であった以外は実施例1と同様の反応操作を行った。クメンハイドロパーオキシド生成速度は5.9重量%/hrであった。

25

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、クメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該



クメンを繰り返し使用することができ、しかも酸化反応を効率的に行うことができるプロピレンオキシドの製造方法を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程  
へリサイクルされるクメンを含む液中のメチルベンジルアルコールの濃度が1  
5 重量%以下であることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得  
る工程

- エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレ  
ンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得  
10 る工程

転換工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールをク  
メンに転換し、該クメンを酸化工程へリサイクルする工程

2. 転換工程が下記の工程からなる請求の範囲第1項記載の製造方法。

- 脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱  
15 水することにより  $\alpha$ -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンとし、  
酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

3. 転換工程が下記の工程からなる請求の範囲第1項記載の製造方法。

- 水素化分解工程：水素化分解触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルア  
20 ルกอฮอล์を水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程へリサ  
イクルする工程

4. 各工程内又は各工程を結ぶ少なくとも一ヶ所において、メチルベンジル  
アルコールを系外へ除去する工程を有する請求の範囲第1項記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07D301/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07D301/00-303/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-270880 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), (Family: none)	1-4
A	JP 56-55318 A (Halcon International Inc.), 15 May, 1981 (15.05.81), & NL 6911553 A & DE 1939791 A & FR 2015066 A & US 3526674 A & ZA 6905619 A & CH 505768 A & CA 895366 A & GB 1269420 A & SU 353403 A	1, 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 December, 2004 (15.12.04)Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013880

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-82703 A (Engelhard Minerals & Chemicals Corp.), 21 July, 1978 (21.07.78), & DE 2758318 A & FR 2376101 A & GB 1543880 A & CA 1067103 A & US 4257877 A	1,2,4
A	JP 8-104682 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), & EP 673935 A2 & SG 30313 A1 & US 5693193 A	1-4
P,A	WO 2004/060838 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), & JP 2004-262912 A & JP 2004-269504 A & JP 2004-269505 A & AU 2003292602 A1	1,2,4
P,A	WO 2004/058667 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), & JP 2004-250430 A & AU 2003289103 A1	1,2,4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07D301/19

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07D301/00-303/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
Caplus(STN), REGISTRY(STN), WPI(DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-270880 A(住友化学工業株式会社) 2001. 10. 02 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 56-55318 A(ハルコン・インターナショナル・インコーポレーテッド) 1981. 05. 15, & NL 6911553 A & DE 1939791 A & FR 2015066 A & US 3526674 A & ZA 6905619 A & CH 505768 A & CA 895366 A & GB 1269420 A & SU 353403 A	1, 2, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 12. 2004

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荒木 英 則

4 C

9 7 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3450

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 53-82703 A (エンゲルハート・ミネラルズ・アント・ケミカルズ・コーポレーション) 1978. 07. 21, & DE 2758318 A & FR 2376101 A & GB 1543880 A & CA 1067103 A & US 4257877 A	1, 2, 4
A	JP 8-104682 A (住友化学工業株式会社) 1996. 04. 23, & EP 673935 A2 & SG 30313 A1 & US 5693193 A	1 - 4
P A	WO 2004/060838 A1 (住友化学工業株式会社) 2004. 07. 22, & JP 2004-262912 A & JP 2004-269504 A & JP 2004-269505 A & AU 2003292602 A1	1, 2, 4
P A	WO 2004/058667 A1 (住友化学工業株式会社) 2004. 07. 15, & JP 2004-250430 A & AU 2003289103 A1	1, 2, 4

BEST AVAILABLE COPY